ARTICLE HAVING MULTI-COLOR SURFACE COATING AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP4036478 (A)

Publication date: 1992-02-06

Inventor(s): SATO YOSHIYUKI; KINASHI DAISUKE; SHIBUKI KUNIO;

WATANABE NORIKO; WATANABE AKIHIRO

Applicant(s): TOSHIBA TUNGALOY CO LTD; DAIWA TOKIN KOUJIYOU KK

- international: C23C14/04; C23C14/06; C23C14/08; C23C18/31; C23C26/00; C23C28/00; C23C30/00; C25D7/00; C23C14/04; C23C14/06;

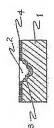
C23C28/00; C23C38/00; C28D7/00; C23C14/04; C23C14/06; C23C14/08; C23C18/31; C23C26/00; C23C28/00; C23C30/00; C25D7/00; ((PC1-7); C23C14/04; C23C14/06; C23C14/06; C23C14/06; C23C28/10; C23C28/00; C23

- European:

Application number: JP19900142160 19900531 Priority number(s): JP19900142160 19900531

Abstract of JP 4036478 (A)

PURPOSE:To enable formation of fine patterns and to improve adhesion strength of a coating film by forming areas of noble metal on the whole or a part of at least one side of the base body with good adhesion state, and forming other areas having different colors and/or color tones. CONSTITUTION:At least one surface of the base body 1 is wholly or partially subjected to the following treatment (a)-(c). (a) A second coating film 4 is formed by dry-plating method or wet-plating method. (b) The surface of the second coating film is irradiated with laser light to partially remove the second film. Also the surface of the base body where the second film is removed is finely removed to form a recessed area 2 or recessed line.; (c) A first coating film 3 comprising Cu, Ag, Au, Pt, etc., is formed by wet-plating method so that the first film 3 remains in the recessed area 2 or in the recessed line provided by the process (b). Thereby, the obtd. article has multi-colored surfaces on at least one side comprising the area of the first coating film 3 and area of the second film 4 with colors and/or color tones, different from the first coating film 3.



Also published as:

凤 JP7062257 (B)

P2039284 (C)

Data supplied from the esp@cenet database -- Worldwide

⑩公開特許公報(A)

©Int. Cl. 5 C 23 C 30/00 14/04 識別記号 庁 E

庁内整理番号 6813-4K 9046-4K 9046-4K※ ❸公開 平成4年(1992)2月6日

※ 塞査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

②特 顧 平2-142160

②出 顧 平2(1990)5月31日

⑩発明者 佐藤 羲之

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株 式会社内

@発明者 木梨 大介

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株 式会社内 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株

@発明者 渋木 邦夫

式会社内 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地

⑦出 願 人 東芝タンガロイ株式会 社

神奈川県川崎市辛区琢越11日7番地

⑦出 願 人 株式会社大和鍍金工場 最終頁に続く 東京都葛飾区東立石2丁目19番1号

. BH MF 1

1. 発明の名称

多色被覆表面物品及びその製造方法

- 2.特許請求の範囲
- (1) 基材の少なくとも一面が第1 被膜の面部と 該第1 額膜の色彩及び/又は色調と異なる第2 被 膜の面部と、もしくは第1 被膜の面部と 数第2 被 図の面部と数素材の面部とで構成された多色な数度 那番を有する数据のであって、、

- (2) 上記第 1 被膜が 0.05~20μmの膜厚でなる ことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の多 色被覆表面物品。
- (3) 上記第2被膜が金属・合金・周期律表 4a. 5a. 6a 族金属の炭化物・窒化物・炭酸化物・窒酸

化物 . A.8 . Siの酸化物 . 炭化物 . 蜜化物及びこれら相互固溶 除 又は 化質カーボンの中の少なくとも 1 径の 単層 請求の 範囲第 1 項又は第 2 項 記載の 冬色被 罹 変 面物品 .

- (4) 上記門郎状面又は凹部状線が少なくとも 8. | μ m の幅で、かつ少なくとも 8.5 μ m の深さ からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項記載の多色被覆表面物品。
- (5) 基材の少なくとも一面の全部又は一部分 に、下記(a)、(b) 及び(c) を経て、該(a) による 第2 被観の価部と該(c) による第1 被瞑の面部と を形成させることを特徴とする多色被覆表面物品 の製物方法。
 - (a) ドライブレーティング法又はウェットブレ ーティング法でもって、第2被膜を形成する 工程、
 - (b) 該第2 被膜の表面からレーザ照射して、該 第2 被膜を局部的に除去すると共に、該第2 被膜の除去された下地の該基材の表面をも局

部的に除去して凹部状面又は凹部状線を設け スエ級.

(c) ウェットプレーティング法でもって、Cu. Az. Au, Pt., Ir. Oz. Pd. Bh. Bu 及びこれ らを含有する合金の中の少なくとも1程の単 層限又は復層限からなる第1被限を形成し、 該(b) 工程で設けた凹部状間又は凹部状線に 該番1被限を提介させる工程。

3. 登明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

(従来の技術)

従来、ステンレス調、超硬合金・サーメット等の基材は、その表面を競車研摩して時計ケカースに代、基材に表現のの色色・変別を開始している的価値がある。という問題がある。というでは、まれているのでは、10mmのでは10mmのでは、10mmのでは10mmのでは、10mmのでは10mmのでは、10mmのでは、10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmのでは10mmので1

(発明が解決しようとする問題点)

従来の装飾部品に関するものの内、特階昭58 - 188582号公報には、低炭素オーステナイト系ステンレス側上に A& a®, とTi0sの溶射材料を8.1

貴金属の被願を形成しても容易に剝離し実用化で きないという問願がある。

さらに、特開昭 64 - 75659号公保には、下始金属上にイオンプレーテイングにより有色な複形なした後、レーア加工により数のの一部 法が得られている。この同公保の一部法が得られる多色物品は、被服の材質及び色彩が得られる多色物品は、被服の材質及び色彩が得られる多色物品は、被服の材質及び色彩が形成する。と、特に Au や P L 等の費金属の被服を形成すること、大き金属の使用量が多くなり高価になる程度、表金属の使用量が多くなり高低になる理があること、及び密替性が悪るのに側離して実力により、

本発明は、上述のような問題点を解決したもの で、具体的には、基材の少なくとも一面の全の又 は一部分に Auや Ptの 日金属 と、こるで でしてなる 貴 医 の と、この を 武 全 属 色 と で なった 多 及 び / 又 は 色 調 で な の 校 顔 の 面 節 能 こ っ て 複 数 色 を 形 成 し て、 数 編 な 模 様 年 の あ る と 共 に 種 頭 の 形 着 力 め た 不 果 年 作 の あ る と 共 に 種 頭 の 形 着 力 め た る 冬 色被覆表面物品及びその製造方法の提供を目的と するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、基材の表面に Au、As、Pt等の 貴金属の被服を密治性よく故 医すること、この 金属の被服と 他形及 世/又 で の 実 解 模 板 を して多色について 他別の で い な 様 な の 映 板 を もことについて 他別し、基本の 景 板 の 除 広 の に い で 校 げ の た の で 大 板 面 の 除 底 数 板 で を形成すると 基本の を 属 着性 の を 医 の で れ で れ る に な ま な 貴 変 証 と 版 著 し し く ま な 貴 変 証 と と 、ま た 貴 愛 証 り み い か 切 知 見 を 配 の 知 別に 基づいて、本 発明 を 完 成 如 知 す る に で の 知 別に 甚づいて、本 発明 を 完 成 か す っ た め の で む る こ と の で む る こ こ か の の の む る る こ こ か の の で む る こ か の の の む る る 。

すなわち、本発明の多色被度表面物品は、基材 の少なくとも一面が第1被観の面形と波第1故観 の色彩及び/又は悪と異と異なる第2故観の面部と しくは第1枚眼の面部と波響の面部と 基材の面部とで構成された多色な故度表面を有す る物品であって、該第1被製が Cu. As. Au. Pl. Ir. Os. Pd. Bh. Bu 及びこれらを含有する合金 の中の少なくとも1機の単層製又は複層製からな り、かつ該第1被製が該基材の表面に設けられた D部状面又は凹部状線の上に形成されてなること を特殊とするものである。

この本発明の多色被反表面物品における基材は、特別に限定されるものでなく、従来の時計ケース、時計バンド、文字板、プローチ・カフスボクン、キクタイピン、ライター、材料のも、1月間でもない。 がネフレーム等に用いられる金属、合うと、1月間で含金、サーメット・セラミックス、サファの内、ステンレス、乗り当し、これの含金、ス・プンレス解、耐熱合金、高、(F、 A & 一 H i 合金、 方、 A & + C を金・ 百 降・セラミックスが特に好ましいものである。

この基材の表面に局部的に設ける凹部状面又は 凹部状線とは、所望する装飾又は表示のための図

紊もしくは図形により異なるもので、具体的に は、 幅が少なくとも 0.1 μm、 深さが少なくとも 0.5 μm からなるもので、特に美麗な線形を創製 するためには、幅が少なくとも 0.5 μ m 、 深さが 少なくとも1μmからなることが好ましいことで ある。この凹部状面又は凹部状線の形状は、基材 の断面からの形状が例えば第1図及び第2図の段 付形状、第3図の円形状、第4図の角形状又は第 5 図の V 字形状があり、この内、美麗な線形の創 製と第1被膜の基材への密着強さを高めるため に、特に段付形状が好ましく、この段付形状とし ては、第1図のような1段付形状から凹部状面又 は凹部状線の幅によっては第2図に例示したよう な複数段付形状からなるものである。この凹部状 而における深さは、基材の表面の面相さにより生 ずる最小値(基材の表面の最大深さ)を基準値と し、この基準値から少なくとも 0.5 μm深くなっ ている場合、好ましくは基準値から少なくとも1 μ m 深くなっている場合、さらに基準値から3~ 100μm深くなっている場合が第1被膜の基材へ

の密着強さ及び第 1 被額の使用量の関係から特に 好ましいことである。この凹部状面又は凹部状線 を別の表現をすると、基材が熱でもって溶融及び 除去されてできた溶融状面になっていることであ

この基材の表面の凹部状面又は凹部状線に形成される第 1 被額は、 Cu, 'Az, Au, PL.Ir. Oz. Pd, Rh, Ru及びこれらを含有する合金、例えば Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn-Sn, Az-Au,

Au - A2 ・ A5 ・ H5 ・ A4 - Caを挙げることができる。この第1 被観の類厚は、第1 放関の有している色彩になる程度から第1 被関内到離の生しく、特に色調・光沢及び製造価格から。1 ・ C5 μm が好ましいことである。また、この第1 被顕にしたより、数がら観察した場合に、例えば徳島状線の中に形より、 基材の表面の凹部状面又は凹島 就線の中に形成 成立れていることが明ましく、別のする のと・ 画から 低くなっていることが好ましてこととが好まりも低くなっていることが好ましてこととが好まりも低くなっていることとが好ましていまた。

る.

この第1被膜の他に、基材の表面に形成される 第2被膜は、第1被膜の色彩及び/又は色調と異 なるものならば、特別に制限する必要はなく、基 材との密着強さ及び光沢の美麗さから具体的に は、例えば金属、合金、周期律表 4a,5a,6a族金属 の炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物、ケイ化 物、 A.R. Si、Bの酸化物、窒化物、炭化物及びこ れら相互固溶体、又は硬質カーボン(ダイヤモン 状カーボンも含む)を挙げることができる。この 第 2 被膜は、金属、合金、周期律表-4a,5a,6a族金 属の炭化物、窒化物、炭酸化物、窒酸化物、 A.E., Siの酸化物。炭化物、窒化物及びこれら相 互 固 溶 体 又 は 硬 質 カー ポン が 好 ま し く 、 こ の 内 、 具体的には、例えば Ti, Zr. Cr. Ti - Zr合金. Ti- A&合金, Ti-Ni合金, Ti-Cr合金, Ti-V 合金, TiC, ZrC, CrsCs, TiN, ZrN, CrN, Ti(C,0), Ti(C,N), Ti(N,0), Ti(C,N,0), (Ti, Zr) C. (Ti, Zr) (C. D) など、Ti, Zr, Cr又はこ れを含んだ合金もしくはその化合物が特に好まし いことである。この第2被眼の眼厚は、被眼内割離が生じなく、しかも第2被膜の色彩が明確になる程度ならば、特に制限されなく、具体的には8.05~28μm、さらに、好ましくは0.1~5μmである

これらの第1被限及び第2被収は、単層観叉は 推層観めらなるもので、この内、復層限とは、基 材の美面に平行に形成される2種以上の積層、も しくは基材の表面に発成される2種以上の 層とすることができる。

この本発明の多色板度表面物品は、従来から行われているイオンプレーティング・スパッタリング・電子ピーム 黒着 などの物理 悪者 法又は 化 学 馬 名 法に 代表されるドライブレーティング 法 、 も しくは 電解 メッキ、 無 電解 メッキ、 陽 極酸 化 处理 肝 することにより 作 要することが できるけれども、 美 健 で 観 報 録 な 根 様 様 の 図 案 を 形 成 する に は 、 次 の 本 発 明 の 製 遊 方 法 で 行っことが 好ましい こと で ある・

すなわち、本発明の多色被覆表面物品の製造方

法は、基材の少なくとも一面の全部又は一部分 に、(a) ドライブレーティング法又はウェットブ レーティング法でもって第2被膜を形成する工 程、(b) 該第2被膜の表面からレーザ照射して、 該第2 被順を局部的に除去すると共に、該第2 被 膜の除去された下地の該基材の表面をも微細部除 去して凹部状面又は凹部状線を設ける工程、(c) ウェットプレーティング法でもって、 Cu. Ag. Au. Pt. ir. Os. Pd. Rh. Ru 及びこれらを含有 する合金の中の少なくとも 1種の単層膜又は複層 膜からなる第1被膜を形成し、該(b) 工程で設け た凹部状面又は凹部状線に該第1被膜を残存させ る工程を経て、該(c)により形成する第1被膜の 色彩及び/▽は色調と異なる該第2被膜の面部と 第1被膜の面部とを形成させることを特徴とする 方法である。

本発明の多色被覆表面物品の製造方法における (a) 工程は、基材の材質と第2被膜の材質によって異なるが、比較的低温で処理可能であり、そのために基材への影響も少ないこと、基材と第2被

膜との密着性のよいこと、第2被膜の付きまわり の良好性及び膜厚の微量制御の容易性であること からイオンプレーテイング, スパッタリングもし くけプラスマCVB 法で行うのが好ましいことであ る。また、(b) 工程におけるレーザは、YAG、ルビ ガラス等の固体レーザ、CO₂、Ar 等のガスレ ーザ及びその他液体、金属蒸気等のレーザがあ り、これらの内、基材の表面の微細部の溶融及び 除去が容易であることからYAG 等の固体レーザが 好ましく、特に、バルス幅の凋整及び低い照射エ ネルギーの制御の容易性からYAGが好ましいこと である。さらに、(c) 工程における第1被膜の形 成は、電解メッキ、無電解メッキで処理できる が、微細部を溶融及び除去した基材の凹部状面又 は問題状態に緻密に密着性よく付着させるために 電解メッキが好ましいことである。この(c)工程 の後処理として共海及び乾燥を行うが、この洗浄 時に第2被膜面上に付着した第1被膜は、殆んど 除去及び回収されるものである。もし、第2被膜 面上に第1被膜が残存している場合にはクロ ス. レザー又はベーバー等で拭き取ることにより 第 1 被膜を除去することができる。

(作用)

本発明の多色被覆表面物品は、基材の表面の ・ 色彩を局部的に設けられた凹部状面又は凹部状線 へ第 1 被調が形成されることにより基材と第 1 被 関との密巻をが高められていること、また、 Au、白金族金属の第 1 被顕の場合、第 1 被顕と海 2 被販との制蔵の容易性並びに第 1 被限の 基材表面の凹部状面又は凹部状線での針制模性の高さか ら美麗で繊細な模様が鮮明に形成されているもの である。

さらに、本発明の多色被据表面物品の製造方法 は、後処理が容易であること、特氏Au. 白金族金 展の第1被膜の場合には(c) 工程処理時に第1被 版が第2被関節上に殆んど模層されないことか ら、後処理が容易になるものである。

(実施例)

実施例1

表面を研算及びラッピングで製面化した SUS 384 基材を従来から行われているホローカソード 放電法 (ECO法) によるイオンプレーティングで処理し、基材の表面に第2 被膜としてのTiの被 膜を B 成した。次いで、Tiの被膜面上から東 芝製 YAG f し、8.5 μ m ~ 1 mm で 根 様 線 を形成した。 こ・レーザ照射 は、バー密度 208k*/cm*, バルス紙 T 0、7ms で処理し、基材の表面が溶散及び/又は

比較として、上述と同一基材の表面を局部的にマスキングし、溶射法でもって、 A & * 0 * 一下10 * で の混合被膜を形成した。次いで、基材の表面の手 カキングを除去した後、上述と同様の金メッキ処理 を施し、次に被膜面をラッピング処理して比較 品 1 を得た。この比較品 1 は、 A & * 10 * 一下10 * 被 腹厚さが約 500μm. 金の被腹厚さが3μmからなり、 A & .0。 - Ti0,被膜面には微小クラックが入っていて、その面の光沢が悪く美的価値の低いものであった。

実施例2

実施例1の本発明品1と同様に、イオンプレーティング又はスパックリングと、レーサ 照射と、電解メッキとにより 装面処理を施 反の 304 基材の 表面に第1表に示した第1被 頭の 記部と、第2 被 関の 固部 とが 形成される 本発 明 品 実 に 日 を 日 と 第 に こ へ 5 を 得 た こ て そ の 転 果 を 第 1 天 に 日 被 仮 た よ た、本 発明 品 2 ~ 5 と に 日 様 に 興 パ て、そ の 転 早 を 第 1 天 に 日 被 仮 た よ た、本 発明品 2 ~ 5 の それぞれの 第 1 被 仮

をセロテーブの接着による耐剝離試験を行った 所、本発明品2~5全てが5回繰り返しに耐える ものであった。さらに、基材の表面の凹部状面又 け町部状線を基材断面からの深さとして求め、そ の深さを第1表に併記した。尚、本発明品5は、 処理前に処理面の外周部をマスキングして、基材 の金属色と被膜の色彩とで模様を作製したもので ある.

以下余白

		1 41
路 祖 田 6 6 %		7 rの金属色と全色の2色 TiNの荷褐色とPtの2色 Ti(C.0)の実色とAg02色 原色と金色と基材の3色
野類	篮	0 2 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
20	\$EE	Zr TiN C. 0)
s	æ	Zr TiN Ti(C.0)
超	基材面からの探さ	15µm 5µm 5µm
-	12:	E E E E
le≅	鐚	ი o − თ
***	五	> > 7 > 5 b c c .
[2] 数 取		本発明品2 Au 本発明品3 Pt 本発明品4 Ag 本発明品5 Au

夹施例3

WC- (8wt% Ni- (wt% Cr 照 硬 合 金 を 基 材 と し、この基材を鎖面ラップした後、この鎖面の半 分をマスキングし、次にイオンプレーティングで もってTi(C.D) の装腹を形成した。次いで、始め のマスキングを除去し、Ti(C,0)の被膜面をマス キングした後イオンプレーティングでもってTiの 被順を形成した。その後、マスキングを除去し、 Ti(C,0) の被膜面及びTiの被膜面上からレーザで 20 um~ inm幅で模様線を作製した。次に、実施 例1と同様にして金メッキ処理、洗浄及び乾燥を 行って、Tiの金属光沢面とTi(C,D) の黒色面の中 に Au色の模様線を浮かび上がらせて本発明品 6を **得た。**

こうして得た本発明品6を実施例1と同様にし て 調べた所、 3 μ m 糠厚の金の被離と 1 μ m 糠២ の Tiの 被膜と 2 μm 膜厚の Ti (C, 0) の 被膜が形成 されており、金の被膜の下地になっている基材の 表面は、5~30μmの深さで基材内部へ凹部状に なっていた。この本発明品6の金被膜の密着強さ をセロテーブ接着による耐剝離試験で調べた所、 5 回縁り返しに対しても剝離が生じなかった。

事炼例 4

JIS 規格のP20 相当材質の切削工具用スロー アウェイチップ TNMN 220 40 8形状の基材の表面に、 従来から行われている CVD 処理でもって TiC の被 膜を形成した後、TiC 被膜面上からレーザで 0.5 и m ~ 8.1 яп幅の線でもって第7図に示すような 「タンガロイ」の文字を形成し、次いで電解メッ キによるCu-Zn被膜処理、洗浄及び乾燥を行って 本発明品7を得た。この本発明品7は、灰黒色の TiC 被膜に黄銅色のCu-Znでなる「タ×ガ×イ」 の文字が鮮明に刻印されており、美麗なものであ った。また、本発明品7の断面を実施例1と同様 にして調べた所、Cu-Zn被膜が形成されている基 10 μ m 深く 凹部状になっており、 Cu - Zn 被 脚 厚さ が 5 μm . TiC 被膜厚さが 2 μm からなるもので あった。さらに、Cu-Zn被膜の密着強さをセロテ ープ接着による耐剝離試験で調べた所、 5 回繰り

返しに対しても剝離が生じなかった。

(発明の効果)

本発明の多色被覆表面物品は、従来の多色物 品に比べてAu、Pt等の貴金属の被膜と基材との密 着性が高いこと、貴金属の被膜自体の人工行等に 対する耐食性が高いこと、色彩及び/又は色調の 異なる他の被膜の中に貴金属の被膜による繊細で 美願な文字や図形が形成されていることから、図 案、模様が鮮明であること、長寿命であること、 及び拳的価値が高いという効果がある。このこと から、本発明の多色被覆表面物品及びその製造方 法は、装飾用又は刻印表示用として利用する各種 の材料もしくは部品、例えば時計ケースに代表さ れる装飾品、ゴルフクラブに代表されるスポーツ 用品、切削工具、耐摩工具に代表される工具材 料、及び電気部品等への品質表示。名称、トレー ドマーク、商標等を表示する装飾又は刻印表示と しての効果がある産業上有用な材料及びその製造 方法である。

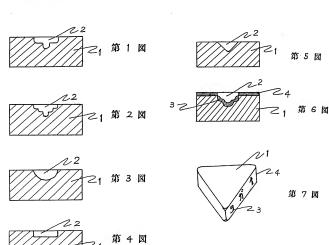
4. 図面の簡単な説明

第1四~第5回は、本発明品における基材の 表面の四部状面又は四部状線の代表的な断面形状 図である。第6回は、本発明品の代表的な新面形状 状型である。第7回は、実施例4で作製した本発 明品7の文字割印付スローアウェイチップの斜視 図ある。

1 --- 基材 2 --- 凹部状面又は凹部状線

3 -- 第 1 被膜 4 -- 第 2 被膜

特許出願人 東芝タンガロイ株式会社 同 上 株式会社 大和鍍金工場



26 28	/08 /31 /00 /00 /00	識別記号	A E E P	庁内整理番号 9046-4K 6319-4K 6313-4K 6813-4K 6919-4K		
@発 明 者	渡i	四 徳	子	東京都葛飾区東立石 2丁目19番 1号	株式会社大和鍍金工	
@発明者	渡i	四 昭	啓	場内 東京都葛飾区東立石2丁目19番1号 根内	株式会社大和鍍金工	